

PROPYLENE BLOCK COPOLYMER

Patent number: JP7286022
Publication date: 1995-10-31
Inventor: MATSUMOTO TETSUHIRO; others: 01
Applicant: MITSUI PETROCHEM IND LTD
Classification:
- international: C08F297/08
- european:
Application number: JP19940078673 19940418
Priority number(s):

[Report a data error here](#)

Abstract of JP7286022

PURPOSE: To obtain a propylene block copolymer which can give a molding excellent in rigidity, impact resistance and appearance by forming a block copolymer having a specified structure and specified properties.

CONSTITUTION: This copolymer is a propylene block copolymer comprising 40-85wt.% part (A) insoluble in n-decane at 23 deg.C and 15-60wt.% part (B) soluble in n-decane at 23 deg.C. Component A contains 85-100mol% structural units derived from propylene and 0-15mol% structural units derived from a 2-20C alpha-olefin other than propylene and has an intrinsic viscosity [eta] of 0.1-20dl/g and a pentad isotacticity I5 of 0.98 or above as measured on the part insoluble in n-decane at 60 deg.C. Component B contains 20-80mol% structural units derived from ethylene and 20-80mol% structural units derived from a 3-20C alpha-olefin and has an intrinsic viscosity [eta] of 5-15dl/g.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-286022

(43)公開日 平成7年(1995)10月31日

(51)Int.Cl.⁹
C 0 8 F 297/08

識別記号
MRH

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 15 頁)

(21)出願番号 特願平6-78673

(22)出願日 平成6年(1994)4月18日

(71)出願人 000005887

三井石油化学工業株式会社
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 松 本 哲 博

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井石油化学工業株式会社内

(72)発明者 木 岡 護

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井石油化学工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

(54)【発明の名称】 プロピレン系ブロック共重合体

(57)【要約】

【目的】 本発明は、剛性に優れるとともに耐衝撃性にも優れ、外観にブツを発生することなく成形物を形成することができるようなプロピレン系ブロック共重合体およびその製造方法を提供する。

【構成】 本発明に係るプロピレン系ブロック共重合体は、[A] I_s が0.98以上である23℃n-デカン不溶成分：40～85重量%と、[B] 極限粘度 $[\eta]$ が5～15dl/gである23℃n-デカン可溶成分：15～60重量%とからなる。このプロピレン系ブロック共重合体は、平均粒径250～8000 μ m、見かけ嵩比重0.25～0.80g/ml、落下秒数5～15秒/100ml-ポリマー粒子であることが好ましい。上記のようなプロピレン系ブロック共重合体は、平均粒径が5 μ mの粒子含有量が20重量%以下の粒子状触媒成分からなるチ-グラ-触媒を用いて製造されることが好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 [A] 23℃*n*-デカン不溶成分：40～85重量%と、

[B] 23℃*n*-デカン可溶成分：15～60重量%とからなり、

該 [A] 23℃*n*-デカン不溶成分は、(1) プロピレンから誘導される構成単位を85～100モル%の量で、プロピレン以外の炭素数2～10の α -オレフィンから誘導される構成単位を0～15モル%の量で含有し、(2) 極限粘度 $[\eta]$ が0.1～2.0dl/gであり、(3) その60℃*n*-デカン不溶成分について測定されるペンタッドアイソタクティシティ I_s が0.98以上であり、かつ

[B] 23℃*n*-デカン可溶成分は、(1) エチレンから誘導される構成単位を20～80モル%の量で、炭素数3～10の α -オレフィンから誘導される構成単位を20～80モル%の量で含有し、(2) 極限粘度 $[\eta]$ が5～15dl/gであることを特徴とするプロピレン系ブロック共重合体。

【請求項2】 プロピレン系ブロック共重合体は、平均粒径250～8000 μ m、見かけ嵩比重0.25～0.80g/ml、落下秒数5～15秒/100ml-ポリマー粒子であることを特徴とする請求項1に記載のプロピレン系ブロック共重合体。

【請求項3】 チーグラー触媒の存在下に、

(i) プロピレン95～100モル%と、プロピレン以外の炭素数2～10の α -オレフィン0～5モル%とを重合させて、

23℃*n*-デカン可溶成分が2重量%以下であり、かつその23℃*n*-デカン不溶成分についてのペンタッドアイソタクティシティ I_s が0.97以上であるポリプロピレン成分を形成し、次いで(ii)エチレンと炭素数3～10の α -オレフィンとを共重合させてエチレン/ α -オレフィンランダム共重合成分を形成させることにより請求項1に記載のプロピレン系ブロック共重合体を製造することを特徴とするプロピレン系ブロック共重合体の製造方法。

【請求項4】 チーグラー触媒は、平均粒径が5 μ mの粒子含有量が20重量%以下の粒子状触媒成分からなることを特徴とする請求項3に記載のプロピレン系ブロック共重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】 本発明は、剛性に優れるとともに耐衝撃性にも優れ、外観に優れた成形体を形成しうるプロピレン系ブロック共重合体およびその製造方法に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】 結晶性ポリプロピレンは、剛性、耐熱性、表面光沢性などに優れているが、耐衝撃性には劣るという問題点があった。

【0003】 このため従来、ポリプロピレンの耐衝撃性を向上させる方法が種々提案されており、たとえば結晶性ポリプロピレンに、エチレン系重合体、ゴム状物質などの改質剤をブレンドしてポリプロピレン組成物を形成する方法が知られている。このゴム状物質としては、一般的に非晶性あるいは低結晶性のエチレン・プロピレンランダム共重合体、ポリイソブチレン、ポリブタジエンなどが用いられている。

【0004】 またこのようなポリプロピレン組成物が、上記のようなゴム状物質特にエチレン・プロピレンランダム共重合体(EPRゴム)成分とポリプロピレン成分とからなるブロック共重合体であると、このポリプロピレン組成物は、耐衝撃性が、結晶性ポリプロピレンと非晶性エチレン・プロピレンランダム共重合体との単なるブレンド物に比べて著しく優れていることが知られている。

【0005】 そして上記のようなポリプロピレンと非晶性エチレン・プロピレンランダム共重合体とからなる組成物では、エチレン・プロピレンランダム共重合体の分子量が高いと、得られるポリプロピレン組成物の耐衝撃性に優れていることが知られている。

【0006】 ところで上記のようなポリプロピレンとエチレン・プロピレンランダム共重合体とのブロック共重合体は、ポリプロピレンを製造するためのプロピレン重合槽、エチレン・プロピレンランダム共重合体を製造するためのゴム重合槽からなる連続重合装置を用いた連続重合法によって製造されている。

【0007】 しかしながらポリプロピレンとエチレン・プロピレンランダム共重合体とのブロック共重合体を連続重合法により製造する際に、エチレン・プロピレンランダム共重合体成分の分子量を高めようとすると、高分子量ゴム成分は分散性に劣るため、ポリプロピレンとエチレン・プロピレンランダム共重合体とが均一に分散されていないブロック共重合体を得られることがあり、このようなブロック共重合体は、耐衝撃性に劣ったり、またその成形品には外観上ブツが発生することがあった。

【0008】 このため、剛性に優れるとともに耐衝撃性に優れ、外観にブツを発生することのない成形物を形成することができるようなプロピレン系ブロック共重合体の出現が望まれていた。

【0009】

【発明の目的】 本発明は、上記のような従来技術に鑑みてなされたものであって、剛性に優れるとともに耐衝撃性にも優れ、外観にブツを発生することなく成形物を形成することができるようなプロピレン系ブロック共重合体およびその製造方法を提供することを目的としている。

【0010】

【発明の概要】 本発明に係るプロピレン系ブロック共重合体は、

3

[A] 23℃*n*-デカン不溶成分：40～85重量%と、

[B] 23℃*n*-デカン可溶成分：15～60重量%とからなり、

該[A] 23℃*n*-デカン不溶成分は、(1) プロピレンから誘導される構成単位を85～100モル%の量で、プロピレン以外の炭素数2～10の α -オレフィンから誘導される構成単位を0～15モル%の量で含有し、(2) 極限粘度 $[\eta]$ が0.1～2.0dl/gであり、(3) その60℃*n*-デカン不溶成分について測定されるペンタッドアイソタクティシティ I_s が0.98以上であり、かつ

[B] 23℃*n*-デカン可溶成分は、(1) エチレンから誘導される構成単位を20～80モル%の量で、炭素数3～10の α -オレフィンから誘導される構成単位を20～80モル%の量で含有し、(2) 極限粘度 $[\eta]$ が5～15dl/gであることを特徴としている。

[0011] 上記のようなプロピレン系ブロック共重合体は、平均粒径250～8000 μ m、見かけ嵩比重0.25～0.80g/ml、落下秒数5～15秒/100mlポリマー粒子であることが好ましい。

[0012] 上記のようなプロピレン系ブロック共重合体は、チーグラー触媒の存在下に、(i) プロピレン95～100モル%と、プロピレン以外の炭素数2～10の α -オレフィン0～5モル%とを重合させて、23℃*n*-デカン可溶成分が2重量%以下であり、かつその23℃*n*-デカン不溶成分についてのペンタッドアイソタクティシティ I_s が0.97以上であるポリプロピレン成分を形成し、次いで(ii)エチレンと炭素数3～10の α -オレフィンとを共重合させてエチレン/ α -オレフィンランダム共重合成分を形成させることにより製造される。

[0013] 上記のチーグラー触媒は、平均粒径が5 μ mの粒子含有量が20重量%以下の粒子状触媒成分からなることが好ましい。

[0014]

【発明の具体的説明】以下、まず本発明に係るプロピレン系ブロック共重合体について具体的に説明する。

[0015] 本発明に係るプロピレン系ブロック共重合体は、23℃*n*-デカンで溶媒分別することによって、

[A] 23℃*n*-デカン不溶成分と[B] 23℃*n*-デカン可溶成分とに分別されるが、[A] 23℃*n*-デカン不溶成分を40～85重量%好ましくは50～80重量%さらに好ましくは60～80重量%の量で、[B] 23℃*n*-デカン可溶成分を15～60重量%好ましくは20～50重量%さらに好ましくは20～40重量%の量で含有している。

[0016] プロピレン系ブロック共重合体の23℃*n*-デカンによる溶媒分別は次のようにして行われる。攪拌装置付き1リットルのフラスコに、重合体試料3gと、2,6-tert-ブチル-4-メチルフェノール20mgと、*n*-デカン500mlとを入れ、145℃の油浴上で加熱溶解させる。重合体試料が溶解した後、3時間かけて80℃ま

4

で、3時間かけて46℃まで、さらに2時間かけて23℃まで徐々に冷却し、続いて23℃の水浴上で20時間保持する。析出した重合体を含む*n*-デカン懸濁液を、G4（またはG2）グラスフィルタで濾過分離する。分離された固体部を減圧乾燥して、これを23℃*n*-デカン不溶成分とした。一方分離された溶液部からは、10mmHg、150℃で*n*-デカンを蒸発させることにより23℃*n*-デカン可溶成分を得た。

[0017] 上記のように23℃*n*-デカンで溶媒分別することにより得られる本発明に係るプロピレン系ブロック共重合体の[A] 23℃*n*-デカン不溶成分および[B] 23℃*n*-デカン可溶成分は、下記のような特性を有している。

[0018] [A] 23℃*n*-デカン不溶成分

本発明に係るプロピレン系ブロック共重合体の23℃*n*-デカン不溶成分は、(1) プロピレンから誘導される構成単位を85～100モル%好ましくは95～100モル%の量で、プロピレン以外の炭素数2～10の α -オレフィンから誘導される構成単位を0～15モル%好ましくは0～5モル%の量で含有している。

[0019] このようなプロピレン以外の炭素数2～10の α -オレフィンとしては、たとえばエチレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセンおよびこれらの組み合わせが挙げられる。

[0020] (2) 23℃*n*-デカン不溶成分[A]は、135℃デカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が0.1～2.0dl/g好ましくは0.5～1.5dl/g特に好ましくは0.7～1.2dl/gである。

[0021] (3) 23℃*n*-デカン不溶成分[A]は、さらにその60℃*n*-デカン不溶成分について測定されるペンタッドアイソタクティシティ I_s が0.98以上である。この60℃*n*-デカン不溶成分は、上記のような*n*-デカン溶媒分別方法に準じて、濾過分離を60℃で行なったときに得られる固体部である。

[0022] このペンタッドアイソタクティシティ I_s が0.98以上であるプロピレン系ブロック共重合体は、剛性に優れている。なおこのペンタッドアイソタクティシティ I_s は、エイ・ザムベル(A. Zambelli)らにより、Macromolecules 6, 925(1973)に提案された方法すなわち¹³C-NMR法(核磁気共鳴法)によって測定されるポリプロピレン分子鎖中のペンタッド単位でのアイソタクティック分率であり、プロピレン単位が5個連続してアイソタクティック結合したプロピレンモノマー単位の分率である。

[0023] ¹³C-NMRスペクトルにおけるピークの帰属は、Macromolecules 8, 687(1975)の記載に基づいて行われる。また¹³C-NMRは、フーリエ変換NMR[500MHz(水素核測定時)]装置を用いて、周波

数125MHzで、20000回の積算測定することにより、ジクナル検出限界を0.001まで向上させて測定することができる。

【0024】また上記のような23℃*n*-デカン不溶成分[A]は、ASTM D1238に準拠して、230℃、2.16kg荷重下で測定されるメルトフローレート(MFR)が、10~200g/10分、好ましくは20~150g/10分であることが望ましい。

【0025】[B] 23℃*n*-デカン可溶成分

本発明に係るプロピレン系ブロック共重合体の23℃*n*-デカン可溶成分[B]は、実質的にプロピレン系ブロック共重合体の非晶質部分(ゴム成分)であり、主としてプロピレン系ブロック共重合体中のエチレン/他の α -オレフィン共重合部分である。

【0026】本発明に係るプロピレン系ブロック共重合体の23℃*n*-デカン可溶成分[B]は、(1)エチレンから誘導される構成単位を20~80モル%好ましくは30~50モル%の量で、炭素数3~10の α -オレフィンから誘導される構成単位を20~80モル%好ましくは50~70モル%の量で含有している。

【0027】炭素数3~10の α -オレフィンとしては、たとえばプロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセンおよびこれらの組み合わせが挙げられる。

【0028】(2)またこの23℃*n*-デカン可溶成分[B]は、135℃デカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が5~15dl/g好ましくは6~11dl/gである。本発明のプロピレン系ブロック共重合体は、前述のような高結晶性の23℃*n*-デカン不溶成分[A]とともに上記のような23℃*n*-デカン可溶成分[B]を特定量含有しており、剛性に優れるとともに耐衝撃強度にも優れている。

【0029】このようなプロピレン系ブロック共重合体は、プロピレン、3-メチル-1-ブテン、3,3-ジメチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ヘキセン、3,5,5-トリメチル-1-ヘキセン、ビニルシクロペンタン、ビニルシクロヘキサンなどの単独重合体または共重合体を、たとえば前重合により形成される予備重合体として含有していると、結晶化速度が大きく高剛性である。

【0030】本発明に係るプロピレン系ブロック共重合体は粒子状であることが好ましく、具体的に平均粒径が250~8000 μ m好ましくは300~1000 μ mであり、見かけ嵩比重が0.25~0.80g/ml好ましくは0.30~0.50g/mlであり、落下秒数が5~15秒/100ml-ポリマー好ましくは5~10秒/100ml-ポリマーの粒子であることが望ましい。

【0031】なおポリマー粒子の落下秒数は、下記のように測定される。パイプレーターを装着した直径86m

m、長さ168mm、出口直径10.5mmの円筒型ロートに100mlの重合体を入れる。パイプレーターでロートを振動させながら100mlの重合体が落下する時間(秒)を測定する。

【0032】また本発明に係るプロピレン系ブロック共重合体は、そのTダイ成形フィルム中に含有される直径0.1mm以上のゴム塊数が、5個/100cm²以下であることが望ましい。

【0033】上記のような本発明に係るプロピレン系ブロック共重合体は、メルトフローレート(MFR)が、0.02~150g/10分好ましくは0.1~100g/10分であることが望ましい。

【0034】MFRが上記のような値であるプロピレン系ブロック共重合体は、流動性、成形性に優れており大型品に成形することもできる。本発明に係るプロピレン系ブロック共重合体には、必要に応じて、核剤、ゴム成分、耐熱安定剤、耐候安定剤、停電防止剤、スリッパ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、染料、含量、天然油、合成油、ワックス、充填剤などを配合することができる。

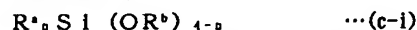
【0035】プロピレン系ブロック共重合体の製造方法
上記のようなプロピレン系ブロック共重合体は、チーグラー触媒の存在下に、(i)プロピレンを重合させてポリプロピレン成分を形成し、次いで(ii)エチレンと炭素数3~10の α -オレフィンとを共重合させてエチレン/ α -オレフィンランダム共重合成分を形成させることにより製造される。

【0036】以下にまず本発明で用いられるチーグラー触媒について説明する。

30 チーグラー触媒

本発明で用いられるチーグラー触媒は、アイソ特異性を示すチーグラー触媒であって、たとえば遷移金属触媒成分と有機金属触媒成分とからなる。この遷移金属触媒成分としては、三塩化チタン触媒成分、マグネシウム、ハロゲン、チタンおよび電子供与体からなるMgCl₂担持型チタン触媒成分、架橋した2個のシクロペンタジエニル基を配位子として有するメタロセン触媒成分などが挙げられ、また有機金属触媒成分としては、トリアルキルアルミニウム、アルキルアルミニウムハライド、アルキルアルミニウムオキシドなどが挙げられる。

【0037】これらのうち、MgCl₂担持型チタン触媒成分(固体状チタン触媒成分)と有機金属触媒成分とからなる触媒について以下に説明する。本発明で用いられるMgCl₂担持型触媒成分を含むチーグラー触媒は、(a)マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体を含有する固体状チタン触媒成分と、(b)有機金属化合物触媒成分と、(c)下記式(c-i)で示される有機ケイ素化合物；



(式中、nは1、2または3であり、nが1であると

【0042】ここで還元性を有するマグネシウム化合物としては、たとえばマグネシウム-炭素結合あるいはマグネシウム-水素結合を有するマグネシウム化合物を挙げることができる。このような還元性を有するマグネシウム化合物の具体的な例としては、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジプロピルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ジアミルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ジデシルマグネシウム、エチル塩化マグネシウム、プロピル塩化マグネシウム、ブチル塩化マグネシウム、ヘキシル塩化マグネシウム、アミル塩化

【0047】固体状チタン触媒成分(a)の調製に用いられるマグネシウム化合物としては、上述した以外にも多くのマグネシウム化合物が使用できるが、最終的に得られる固体状チタン触媒成分(a)中において、ハロゲン含有マグネシウム化合物の形をとることが好ましく、従っ

てハロゲンを含まないマグネシウム化合物を用いる場合には、調製の途中でハロゲン含有化合物と接触反応させることが好ましい。

【0048】上述したマグネシウム化合物の中では、還元性を有しないマグネシウム化合物が好ましく、ハロゲン含有マグネシウム化合物がさらに好ましく、塩化マグネシウム、アルコキシ塩化マグネシウム、アリロキシ塩化マグネシウムが特に好ましい。

【0049】本発明で用いられる固体状チタン触媒成分(a)は、上記のようなマグネシウム化合物と、前述したようなチタン化合物および電子供与体(d)を接触させることにより形成される。

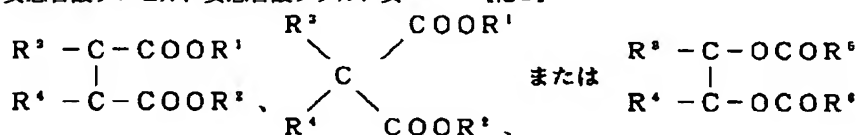
【0050】固体状チタン触媒成分(a)の調製の際に用いられる電子供与体(d)としては、具体的には下記のような化合物が挙げられる。メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、2-エチルヘキサノール、オクタノール、ドデカノール、オクタデシルアルコール、オレイルアルコール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、クミルアルコール、イソプロピルアルコール、イソプロピルベンジルアルコールなどの炭素数1~18のアルコール類、トリクロロメタノール、トリクロロエタノール、トリクロロヘキサノールなどの炭素数1~18のハロゲン含有アルコール類、フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、ノニルフェノール、クミルフェノール、ナフトールなどの低級アルキル基を有してもよい炭素数6~20のフェノール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ベンゾキノンなどの炭素数3~15のケトン類、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、オクチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、トルアルデヒド、ナフトアルデヒドなどの炭素数2~15のアルデヒド類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、吉草酸エチル、クロル酢酸メチル、ジクロル酢酸エチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸エチル、シクロヘキサンカルボン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安*

* 息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、トルイル酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、エトキシ安息香酸エチル、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、クマリン、フタリド、炭酸エチルなどの炭素数2~18の有機酸エステル類、アセチルクロリド、ベンゾイルクロリド、トルイル酸クロリド、アニス酸クロリドなどの炭素数2~15の酸ハライド類、メチルエーテル、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、アミルエーテル、テトラヒドロフラン、アニソール、ジフェニルエーテルなどの炭素数2~20のエーテル類、酢酸N,N-ジメチルアミド、安息香酸N,N-ジエチルアミド、トルイル酸N,N-ジメチルアミドなどの酸アミド類、メチルアミン、エチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリベンジルアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどのアミン類、アセトニトリル、ベンゾニトリル、トリニトリルなどのニトリル類、無水酢酸、無水フタル酸、無水安息香酸などの酸無水物、ピロール、メチルピロール、ジメチルピロールなどのピロール類、ピロリン、ピロリジン、インドール、ビリジン、メチルビリジン、エチルビリジン、プロピルビリジン、ジメチルビリジン、エチルメチルビリジン、トリメチルビリジン、フェニルビリジン、ベンジルビリジン、塩化ビリジンなどのビリジン類、ピペリジン類、キノリン類、イソキノリン類などの含窒素環状化合物、テトラヒドロフラン、1,4-シネオール、1,8-シネオール、ピノールフラン、メチルフラン、ジメチルフラン、ジフェニルフラン、ベンゾフラン、クマラン、フタラン、テトラヒドロピラン、ピラン、ジテドロピランなどの環状含酸素化合物などが挙げられる。

【0051】これらの他にも、水、アニオン系、カチオン系、非イオン系の界面活性剤を用いることもできる。またさらに有機酸エステルとして、下記一般式で表される骨格を有する多価カルボン酸エステルを特に好ましい例として挙げる事ができる。

【0052】

【化1】



【0053】上記式中、R¹は置換または非置換の炭化水素基、R²、R⁵、R⁶は、水素または置換または非置換の炭化水素基、R³、R⁴は、水素あるいは置換または非置換の炭化水素基であり、好ましくはその少なくとも一方は置換または非置換の炭化水素基である。またR³とR⁴とは互いに連結されて環状構造を形成してい

てもよい。炭化水素基R¹~R⁶が置換されている場合の置換基は、N、O、Sなどの異原子を含み、たとえば、C-O-C、COOR、COOH、OH、SO₂H、-C-N-C-、NH₂などの基を有する。

【0054】このような多価カルボン酸エステルとしては、具体的には、コハク酸ジエチル、コハク酸ジブチ

ル、メチルコハク酸ジエチル、 α -メチルグルタル酸ジイソブチル、メチルマロン酸ジエチル、エチルマロン酸ジエチル、イソプロピルマロン酸ジエチル、ブチルマロン酸ジエチル、フェニルマロン酸ジエチル、ジエチルマロン酸ジエチル、ジブチルマロン酸ジエチル、マレイン酸モノオクチル、マレイン酸ジオクチル、マレイン酸ジブチル、ブチルマレイン酸ジブチル、ブチルマレイン酸ジエチル、 β -メチルグルタル酸ジイソプロピル、エチルコハク酸ジアリル、フマル酸ジ-2-エチルヘキシル、イタコン酸ジエチル、シトラコン酸ジオクチルなどの脂肪族ポリカルボン酸エステル、1,2-シクロヘキサンカルボン酸ジエチル、1,2-シクロヘキサンカルボン酸ジイソブチル、テトラヒドロフタル酸ジエチル、ナジック酸ジエチルなどの脂環族ポリカルボン酸エステル、フタル酸モノエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸メチルエチル、フタル酸モノイソブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸エチルイソブチル、フタル酸ジ*n*-プロピル、フタル酸ジイソプロピル、フタル酸ジ*n*-ブチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジ*n*-ヘプチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジ*n*-オクチル、フタル酸ジネオペンチル、フタル酸ジデシル、フタル酸ベンジルブチル、フタル酸ジフェニル、ナフタリンジカルボン酸ジエチル、ナフタリンジカルボン酸ジブチル、トリメリット酸トリエチル、トリメリット酸ジブチルなどの芳香族ポリカルボン酸エステル、3,4-フランジカルボン酸などの異節環ポリカルボン酸エステルなどが挙げられる。

【0055】また多価カルボン酸エステルの他の例としては、アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジイソブチル、セバシン酸ジイソプロピル、セバシン酸ジ*n*-ブチル、セバシン酸ジ*n*-オクチル、セバシン酸ジ-2-エチルヘキシルなどの長鎖ジカルボン酸のエステルなどを挙げることができる。

【0056】本発明では、電子供与体(d)として、これらのうち、カルボン酸エステルを用いることが好ましく、特に多価カルボン酸エステル、とりわけフタル酸エステル類を用いることが好ましい。

【0057】これらの化合物は2種以上併用することもできる。またこの電子供与体(d)として、後述するような一般式(c-i)、(c-ii)、(c-iii)で示される有機ケイ素化合物を用いることもできる。

【0058】また上記のようなチタン化合物、マグネシウム化合物および電子供与体(d)を接触させる際に、下記のような粒子状担体を用い、担体担持型の固体状チタン触媒成分(a)を調製することもできる。

【0059】このような担体としては、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 B_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 TiO_2 、 ZnO 、 Zn_2O 、 SnO_2 、 BaO 、 ThO およびスチレン-ジビニルベンゼン共重合体などの樹脂などを挙げることができる。これら担体の中でも、好ましくは SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZnO 、 Zn_2O などを挙げることができ

る。

【0060】なお上記の成分は、たとえばケイ素、リン、アルミニウムなどの他の反応試剤の存在下に接触させてもよい。固体状チタン触媒成分(a)は、上記したようなチタン化合物、マグネシウム化合物および電子供与体(d)を接触させることにより製造することができ、公知の方法を含むあらゆる方法により製造することができる。

【0061】これら固体状チタン触媒成分(a)の具体的な製造方法を数例挙げて以下に簡単に述べる。

(1) マグネシウム化合物、電子供与体および炭化水素溶媒からなる溶液を、有機金属化合物と接触反応させて固体を析出させた後、または析出させながらチタン化合物と接触反応させる方法。

【0062】(2) マグネシウム化合物と電子供与体からなる錯体を有機金属化合物と接触、反応させた後、チタン化合物を接触反応させる方法。

(3) 無機担体と有機マグネシウム化合物との接触物に、チタン化合物および好ましくは電子供与体を接触反応させる方法。この際、あらかじめ該接触物をハロゲン含有化合物および/または有機金属化合物と接触反応させてもよい。

【0063】(4) マグネシウム化合物、電子供与体、場合によっては更に炭化水素溶媒を含む溶液と無機または有機担体との混合物から、マグネシウム化合物の担持された無機または有機担体を得、次いでチタン化合物を接触させる方法。

【0064】(5) マグネシウム化合物、チタン化合物、電子供与体、場合によっては更に炭化水素溶媒を含む溶液と無機または有機担体との接触により、マグネシウム、チタンの担持された固体状チタン触媒成分を得る方法。

【0065】(6) 液状状態の有機マグネシウム化合物をハロゲン含有チタン化合物と接触反応させる方法。このとき電子供与体を1回は用いる。

(7) 液状状態の有機マグネシウム化合物をハロゲン含有化合物と接触反応後、チタン化合物を接触させる方法。このとき電子供与体を1回は用いる。

【0066】(8) アルコキシ基含有マグネシウム化合物をハロゲン含有チタン化合物と接触反応する方法。このとき電子供与体を1回は用いる。

(9) アルコキシ基含有マグネシウム化合物および電子供与体からなる錯体をチタン化合物と接触反応する方法。

【0067】(10) アルコキシ基含有マグネシウム化合物および電子供与体からなる錯体を有機金属化合物と接触後チタン化合物と接触反応させる方法。

(11) マグネシウム化合物と、電子供与体と、チタン化合物とを任意の順序で接触、反応させる方法。この反応は、各成分を電子供与体および/または有機金属化合物やハロゲン含有ケイ素化合物などの反応助剤で予備処理

してもよい。なお、この方法においては、上記電子供与体を少なくとも一回は用いることが好ましい。

【0068】(12)還元能を有しない液状のマグネシウム化合物と液状チタン化合物とを、好ましくは電子供与体の存在下で反応させて固体状のマグネシウム・チタン複合体を析出させる方法。

【0069】(13) (12)で得られた反応生成物に、チタン化合物をさらに反応させる方法。

(14) (11)あるいは(12)で得られる反応生成物に、電子供与体およびチタン化合物をさらに反応させる方法。

【0070】(15)マグネシウム化合物と好ましくは電子供与体と、チタン化合物とを粉砕して得られた固体状物を、ハロゲン、ハロゲン化合物および芳香族炭化水素のいずれかで処理する方法。なお、この方法においては、マグネシウム化合物のみを、あるいはマグネシウム化合物と電子供与体とからなる錯化合物を、あるいはマグネシウム化合物とチタン化合物を粉砕する工程を含んでもよい。また、粉砕後に反応助剤で予備処理し、次いでハロゲンなどで処理してもよい。反応助剤としては、有機金属化合物あるいはハロゲン含有ケイ素化合物などが挙げられる。

【0071】(16)マグネシウム化合物を粉砕した後、チタン化合物と接触・反応させる方法。この際、粉砕時および/または接触・反応時に電子供与体や、反応助剤を用いることが好ましい。

【0072】(17)上記(11)~(16)で得られる化合物をハロゲンまたはハロゲン化合物または芳香族炭化水素で処理する方法。

(18)金属酸化物、有機マグネシウムおよびハロゲン含有化合物との接触反応物を、好ましくは電子供与体およびチタン化合物と接触させる方法。

【0073】(19)有機酸のマグネシウム塩、アルコキシマグネシウム、アリーロキシマグネシウムなどのマグネシウム化合物を、チタン化合物および/またはハロゲン含有炭化水素および好ましくは電子供与体と反応させる方法。

【0074】(20)マグネシウム化合物とアルコキシチタンとを少なくとも含む炭化水素溶液と、チタン化合物および/または電子供与体とを接触させる方法。この際ハロゲン含有ケイ素化合物などのハロゲン含有化合物を共存させることが好ましい。

【0075】(21)還元能を有しない液状状態のマグネシウム化合物と有機金属化合物とを反応させて固体状のマグネシウム・金属(アルミニウム)複合体を析出させ、次いで、電子供与体およびチタン化合物を反応させる方法。

【0076】固体状チタン触媒成分(a)を調製する際に用いられる上記各成分の使用量は、調製方法によって異なり一概に規定できないが、たとえばマグネシウム化合物1モル当り、電子供与体(d)は0.01~5モル、好

ましくは0.1~1モルの量で用いられ、チタン化合物は0.01~1000モル、好ましくは0.1~200モルの量で用いられる。

【0077】このようにして得られる固体状チタン触媒成分(a)は、マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体を含有している。この固体状チタン触媒成分(a)において、ハロゲン/チタン(原子比)は約2~200、好ましくは約4~100であり、前記電子供与体/チタン(モル比)は約0.01~100、好ましくは約0.2~10であり、マグネシウム/チタン(原子比)は約1~100、好ましくは約2~50であることが望ましい。

【0078】本発明で用いられる(b)有機金属化合物触媒成分としては、周期律表第I族~第III族金属の有機金属化合物が挙げられ、具体的には、下記のような化合物が挙げられる。

【0079】

(b-1) 一般式 $R^1_n Al(OR^2)_p \cdot H_q X_r$

(式中、 R^1 および R^2 は炭素原子を通常1~15個、好ましくは1~4個含む炭化水素基であり、これらは互いに同一でも異なってもよい。 X はハロゲン原子を表し、 $0 < m \leq 3$ 、 n は $0 \leq n < 3$ 、 p は $0 \leq p < 3$ 、 q は $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m+n+p+q=3$ である)で表される有機アルミニウム化合物。

【0080】(b-2) 一般式 $M^1 AlR^1_4$

(式中、 M^1 はLi、Na、Kであり、 R^1 は前記と同じである)で表される第I族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物。

【0081】(b-3) 一般式 $R^1 R^2 M^2$

(式中、 R^1 および R^2 は上記と同様であり、 M^2 はMg、ZnまたはCdである)で表される第II族または第III族のジアルキル化合物。

【0082】前記の[B-1]に属する有機アルミニウム化合物としては、次のような化合物を例示できる。

一般式 $R^1_n Al(OR^2)_m$

(式中、 R^1 および R^2 は前記と同様であり、 m は好ましくは $1.5 \leq m \leq 3$ の数である)で表される化合物、

一般式 $R^1_n AlX_m$

(式中、 R^1 は前記と同様であり、 X はハロゲンであり、 m は好ましくは $0 < m < 3$ である)で表される化合物、

一般式 $R^1_n AlH_m$

(式中、 R^1 は前記と同様であり、 m は好ましくは $2 \leq m < 3$ である)で表される化合物、

一般式 $R^1_n Al(OR^2)_m \cdot X_r$

(式中、 R^1 および R^2 は前記と同様であり、 X はハロゲン、 $0 < m \leq 3$ 、 $0 \leq n < 3$ 、 $0 \leq q < 3$ であり、かつ $m+n+q=3$ である)で表される化合物などを挙げることができる。

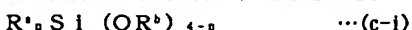
【0083】(b-1)に属するアルミニウム化合物として

は、より具体的には、トリエチルアルミニウム、トリブチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムなどのトリアルケニルアルミニウム、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド、エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシド、 $R^1_{2.5}Al(OR^2)_{0.5}$ などで表される平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド、エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド、エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミドなどのアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド、エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどその他の部分的に水素化されたアルキルアルミニウム、エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシブロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムを挙げることができる。

【0084】また(b-1)に類似する化合物としては、酸素原子や窒素原子を介して2以上のアルミニウムが結合した有機アルミニウム化合物を挙げることができる。このような化合物としては、たとえば $(C_2H_5)_2AlOAl(C_2H_5)_2$ 、 $(C_4H_9)_2AlOAl(C_4H_9)_2$ 、 $(C_2H_5)_2AlN(C_2H_5)Al(C_2H_5)_2$ などの他に、メチルアルミノオキサンなどのアルミノオキサン類を挙げることができる。

【0085】前記(b-2)に属する化合物としては、 $LiAl(C_2H_5)_4$ 、 $LiAl(C_4H_9)_4$ などを挙げることができる。

【0086】これらの中では有機アルミニウム化合物が好ましく用いられる。本発明で用いられる(c)有機ケイ素化合物は、下記式(c-i)で示される。



(式中、nは1、2または3であり、nが1であるとき、 R^a は2級または3級の炭化水素基であり、nが2または3であるとき、 R^a の少なくとも1つは2級または3級の炭化水素基であり、 R^a は同じであっても異なってもよく、 R^b は炭素数1~4の炭化水素基であって、 $4-n$ が2または3であるとき、 OR^b は同じであっても異なってもよい。)

この式(c-i)で示される有機ケイ素化合物において、2級または3級の炭化水素基としては、シクロペンチル基、シクロペンテニル基、シクロペンタジエニル基、置換基を有するこれらの基およびS1に隣接する炭素が2級または3級である炭化水素基が挙げられる。より具体的に、置換シクロペンチル基としては、2-メチルシクロペンチル基、3-メチルシクロペンチル基、2-エチルシクロペンチル基、2-n-ブチルシクロペンチル基、2,3-ジメチルシクロペンチル基、2,4-ジメチルシクロペンチル基、2,5-ジメチルシクロペンチル基、2,3-ジエチルシクロペンチル基、2,3,4-トリメチルシクロペンチル基、2,3,5-トリメチルシクロペンチル基、2,3,4-トリエチルシクロペンチル基、テトラメチルシクロペンチル基、テトラエチルシクロペンチル基などのアルキル基を有するシクロペンチル基を例示することができる。

【0087】置換シクロペンテニル基としては、2-メチルシクロペンテニル基、3-メチルシクロペンテニル基、2-エチルシクロペンテニル基、2-n-ブチルシクロペンテニル基、2,3-ジメチルシクロペンテニル基、2,4-ジメチルシクロペンテニル基、2,5-ジメチルシクロペンテニル基、2,3,4-トリメチルシクロペンテニル基、2,3,5-トリメチルシクロペンテニル基、2,3,4-トリエチルシクロペンテニル基、テトラメチルシクロペンテニル基、テトラエチルシクロペンテニル基などのアルキル基を有するシクロペンテニル基を例示することができる。

【0088】置換シクロペンタジエニル基としては、2-メチルシクロペンタジエニル基、3-メチルシクロペンタジエニル基、2-エチルシクロペンタジエニル基、2-n-ブチルシクロペンテニル基、2,3-ジメチルシクロペンタジエニル基、2,4-ジメチルシクロペンタジエニル基、2,5-ジメチルシクロペンタジエニル基、2,3-ジエチルシクロペンタジエニル基、2,3,4-トリメチルシクロペンタジエニル基、2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル基、2,3,4-トリエチルシクロペンタジエニル基、2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル基、1,2,3,4,5-ペンタメチルシクロペンタジエニル基、1,2,3,4,5-ペンタエチルシクロペンタジエニル基などのアルキル基を有するシクロペンタジエニル基を例示することができる。

【0089】またS1に隣接する炭素が2級炭素である炭化水素基としては、i-プロピル基、s-ブチル基、s-アミル基、 α -メチルベンジル基などを例示することができ、S1に隣接する炭素が3級炭素である炭化水素基としては、t-ブチル基、t-アミル基、 α 、 α' -ジメチルベンジル基、アドマンチル基などを例示することができる。

【0090】このような式(c-i)で示される有機ケイ素化合物は、nが1である場合には、シクロペンチルトリメトキシシラン、2-メチルシクロペンチルトリメトキシシラン、2,3-ジメチルシクロペンチルトリメトキシシラ

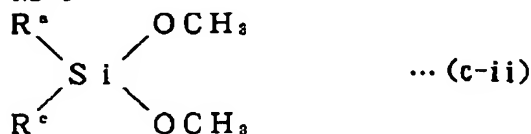
ン、シクロペンチルトリエトキシシラン、iso-ブチルトリエトキシシラン、t-ブチルトリエトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、2-ノルボルナントリメトキシシラン、2-ノルボルナントリエトキシシランなどのトリアルコキシシラン類が例示される。

【0091】nが2である場合には、ジシクロペンチルジエトキシシラン、t-ブチルメチルジメトキシシラン、t-ブチルメチルジエトキシシラン、t-アミルメチルジエトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジエトキシシラン、2-ノルボルナンメチルジメトキシシランなどのジアルコキシシラン類が例示される。

【0092】nが2である場合には、式(c-i)で示される有機ケイ素化合物としては、下記のような式(c-ii)で示されるジメトキシ化合物も挙げられる。

【0093】

【化2】



【0094】式中、R[○] および R[●] は、それぞれ独立に、シクロペンチル基、置換シクロペンチル基、シクロペンテニル基、置換シクロペンテニル基、シクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、あるいは、Siに隣接する炭素が2級炭素または3級炭素である炭化水素基を示す。

【0095】このような式(c-ii)で示される有機ケイ素化合物としては、たとえば、ジシクロペンチルジメトキシシラン、ジシクロペンテニルジメトキシシラン、ジシクロペンタジエニルジメトキシシラン、ジt-ブチルジメトキシシラン、ジ(2-メチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(3-メチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(2-エチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(2,3-ジメチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(2,4-ジメチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(2,5-ジメチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(2,3-ジエチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(2,3,4-トリメチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(2,3,5-トリメチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(2,3,4-トリエチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(テトラメチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(テトラエチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(2-メチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、ジ(3-メチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、ジ(2-エチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、ジ(2-n-ブチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、ジ(2,3-ジメチルシクロペンテニル)ジメト

キシシラン、ジ(2,4-ジメチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、ジ(2,5-ジメチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、ジ(2,3,4-トリメチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、ジ(2,3,5-トリメチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、ジ(2,3,4-トリエチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、ジ(テトラメチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、ジ(テトラエチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、ジ(2-メチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(3-メチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(2-エチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(2-n-ブチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、ジ(2,3-ジメチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(2,4-ジメチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(2,5-ジメチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(2,3-ジエチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(2,3,4-トリメチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(2,3,4-トリエチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(2,3,4,5-テトラエチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(1,2,3,4,5-ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(1,2,3,4,5-ペンタエチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジt-アミルジメトキシシラン、ジ(α, α'-ジメチルベンジル)ジメトキシシラン、ジ(アドマンチル)ジメトキシシラン、アドマンチル-t-ブチルジメトキシシラン、シクロペンチル-t-ブチルジメトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、ジs-ブチルジメトキシシラン、ジs-アミルジメトキシシラン、イソプロピル-s-ブチルジメトキシシランなどが挙げられる。

【0096】nが3である場合には、トリシクロペンチルメトキシシラン、トリシクロペンチルエトキシシラン、ジシクロペンチルメチルメトキシシラン、ジシクロペンチルエチルメトキシシラン、ジシクロペンチルメチルエトキシシラン、シクロペンチルジエチルメトキシシラン、シクロペンチルジメチルエトキシシランなどのモノアルコキシシラン類などが挙げられる。

【0097】これらのうち、ジメトキシシラン類特に式(c-ii)で示されるジメトキシシラン類が好ましく、具体的に、ジシクロペンチルジメトキシシラン、ジt-ブチルジメトキシシラン、ジ(2-メチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(3-メチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジt-アミルジメトキシシランが好ましい。

【0098】上記の化合物は、2種以上組み合わせて用いてもよい。本発明で用いられるチーグラ-触媒は、上記のように固体状チタン触媒成分(a)などの固体状触媒

成分から形成されているが、この固体状触媒成分は、平均粒径が10～50 μ m好ましくは15～30であることが望ましく、また平均粒径5 μ m以下の粒子含量が20重量%以下好ましくは10重量%以下であることが望ましい。

【0109】なお、触媒の粒径は液相沈降法を基本原理とする遠心沈降式自動粒度分布測定装置で行われる。これはStokesの沈降式、および吸光度と粒子濃度との比例関係を組み合わせた測定法であり、一定の密度と粘性係数をもつ溶媒中に存在する触媒はStokesの沈降式に従って一定の速度で沈降する。触媒粒径の大きさにより沈降速度が異なり、この違いにより粒径の大きさを決定することができる。

【0100】予備重合

本発明では、上記のようなチーグラ触媒を形成する触媒成分にオレフィンを予備重合させて予備重合触媒成分を形成して用いることが好ましい。

【0101】予備重合は、上記のような触媒成分に、たとえば不活性な炭化水素媒体の共存下に、炭素数2～10のオレフィンを重合または共重合させることにより行われる。

【0102】炭素数2～10のオレフィンとしては、たとえばエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、3-メチル-1-ブテン、3,3-ジメチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ヘキセン、3,5,5-トリメチル-1-ヘキセン、ビニルシクロペンタン、ビニルシクロヘキサンなどが挙げられ、これらのうちプロピレン、3-メチル-1-ブテン、3,3-ジメチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ヘキセン、3,5,5-トリメチル-1-ヘキセン、ビニルシクロペンタン、ビニルシクロヘキサンなどが好ましく用いられる。

【0103】予備重合に用いられる不活性化炭化水素媒体としては、具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、あるいはこれらの組み合わせが挙げられる。これらのうち、脂肪族炭化水素を用いることが好ましく、特に沸点180℃以下の脂肪族炭化水素を用いることが好ましい。

【0104】予備重合の際の反応温度は、生成する予備重合体を実質的に不活性化炭化水素媒体中に溶解しないような温度であることが好ましく、通常約-20～+100℃、好ましくは約-20～+80℃、さらに好ましくは0～+40℃であることが望ましい。

【0105】予備重合においては、水素などの分子量調節剤を用いることもできる。本発明では、予備重合は、

上記のような固体状チタン触媒成分(a) 1g当り0.01～2000g好ましくは1～500gに好ましくは2～200gの予備重合体が生成するように行うことが望ましい。

【0106】予備重合は、バッチ式、半連続式あるいは連続式いずれの方法で行ってもよい。上記のような固体状チタン触媒成分(a)と有機金属化合物触媒成分(b)と特定の有機ケイ素化合物(c)とからなるチーグラ触媒または予備重合触媒成分を用いると、分子量の高い重合体を得られ易く、高分子量のポリプロピレン成分、高分子量のエチレン/ α -オレフィン共重合成分を含むプロピレン系ブロック共重合体を得られ易い。

【0107】プロピレン系ブロック共重合体の製造

本発明では、上記のようなチーグラ触媒の存在下に、まず(i)プロピレンを重合させてポリプロピレン成分を形成し、次いで(ii)エチレンと炭素数3～10の α -オレフィンを共重合させてエチレン/ α -オレフィン共重合成分を形成させることによりプロピレン系ブロック共重合体を製造する。

【0108】本発明では、プロピレン系ブロック共重合体を製造するに際しては、バッチ式重合法、半連続式重合法、連続式重合法のいずれの方法においても行なうことができるが、バッチ式で行なうことが好ましく、具体的に、(i)プロピレン重合をバッチ式で行うことが好ましく、さらに(i)プロピレン重合と(ii)エチレン/ α -オレフィン共重合のいずれもバッチ式で行うことが好ましい。

【0109】(i)プロピレンの重合

プロピレンの重合工程では、23℃n-デカン可溶成分が2重量%以下好ましくは1.5重量%以下さらに好ましくは1.0重量%以下であり、かつその23℃n-デカン不溶成分についてのペンタッドアイソタクティシティI₀が0.97以上好ましくは0.975以上さらに好ましくは0.980以上であるポリプロピレン成分を形成する。

【0110】プロピレンの重合工程では、チーグラ触媒として、たとえば上述のような固体状チタン触媒成分(a)と、有機金属化合物触媒成分(b)と、式(c-1)で示される有機ケイ素化合物(c)とから形成される触媒が用いられるが、上記のようにして得られる予備重合触媒成分が用いられる場合には、予備重合触媒成分とともに有機金属化合物触媒成分(b)および/または有機ケイ素化合物(c)を用いることもできる。

【0111】予備重合触媒成分とともに用いられる有機金属化合物触媒成分(b)および有機ケイ素化合物(c)は、予備重合触媒成分を調製する際に用いた有機金属化合物触媒成分(b)および有機ケイ素化合物(c)とそれぞれ同一であっても異なってもよい。

【0112】重合系内においては、固体状チタン触媒成分(a)または予備重合触媒成分は、重合容積1リットル

当りチタン原子に換算して、通常は約0.0001~2ミリモル、好ましくは約0.001~1ミリモル、より好ましくは0.005~0.5ミリモルの量で用いられる。有機金属化合物触媒成分(b)は、重合系中のチタン原子1モルに対し、通常1~2000モル、好ましくは2~1000モルの量で、有機ケイ素化合物(c)は、このチタン原子1モル当り、通常0.001~5000モル、好ましくは0.01~1000モルの量で用いられる。

【0113】プロピレンの重合は、溶媒懸濁法、液状プロピレンを溶媒とする懸濁重合法、気相重合法などによって行うことができるが、溶媒懸濁法で行うことが好ましい。

【0114】溶媒懸濁重合で用いられる重合溶媒としては、重合不活性な炭化水素を用いることができる。このような不活性炭化水素としては、具体的には、予備重合の際に用いたような炭化水素が挙げられる。これらのうち、脂肪族炭化水素が好ましく、特に沸点180℃以下の脂肪族炭化水素を用いることが好ましい。

【0115】また水素(連鎖移動剤)を用いて、ポリプロピレンの分子量を調節することができる。重合は、通常、重合温度が約-50~200℃好ましくは約50~100℃で、常圧~100Kg/cm²好ましくは約2~50Kg/cm²の圧力下で実施される。

【0116】上記のようなプロピレンの重合工程においては、プロピレンを単独重合させることが好ましいが、プロピレンに少量のプロピレン以外の炭素数2~10のオレフィンを加えて共重合させることもできる。

【0117】プロピレン以外の炭素数2~10の α -オレフィンとしては、たとえばエチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテンなどを用いることができ、これらを組み合わせ用いてもよい。このような他の α -オレフィンから誘導される構成単位は、最終的にポリプロピレン成分中に、5モル%以下好ましくは4モル%以下さらに好ましくは3モル%以下の量で存在するように用いられる。

【0118】このように形成されるポリプロピレン成分は、MFR(230℃、2.16kg)が、10~500g/10分好ましくは10~300g/10分であることが望ましい。

【0119】(ii)エチレン/ α -オレフィン共重合
本発明では、上記のようにしてポリプロピレン成分を製造した後、得られるポリプロピレンの触媒失活処理を行なうことなく、次いでエチレンと上述したような炭素数3~10の α -オレフィンとを共重合させてエチレン/ α -オレフィンランダム共重合成分を形成させる。

【0120】上記のようにしてポリプロピレン成分を製造した後、エチレンと炭素数3~10の α -オレフィンとを共重合させるに際して、この共重合系にさらに固体

状チタン触媒成分(a)、有機金属化合物触媒成分(b)、有機ケイ素化合物(c)などを追加することもできる。

【0121】エチレンと共重合される α -オレフィンとしては、ポリプロピレン成分の製造の際に用いたような炭素数3~10の α -オレフィンが用いられる。これらのうち、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテンなどが好ましく用いられる。これらは2種以上組合せて用いることもできる。

【0122】またエチレンと α -オレフィンとを共重合させる際には、これらと共重合しうる他のオレフィンたとえばシクロオレフィン類、ビニル化合物類、ジエン類などを用いることもできる。

【0123】共重合は、気相あるいは液相で行なうことができるが、液相特に溶媒懸濁重合で行なうことが好ましい。この際、重合溶媒としては、前述した不活性炭化水素が用いられるが、これらのうちでも沸点180℃以下の脂肪族炭化水素が好ましく用いられる。

【0124】共重合系内においては、前記ポリプロピレン(i)は重合容積1リットル当り、10~1000g、好ましくは10~800g、特に好ましくは30~500gの量で用いられる。また該ポリプロピレン中に含まれる固体状触媒成分(a)は、チタン原子に換算すると、重合容積1リットル当り、通常0.0001~50ミリモル、好ましくは約0.001~10ミリモルの量で存在する。

【0125】共重合系に、固体状チタン触媒成分(a)、有機金属化合物触媒成分(b)、有機ケイ素化合物(c)などが追加される場合には、固体状チタン触媒成分(a)は、重合容積1リットル当り、0.0001~20モル、好ましくは0.001~10モルの量で、有機金属化合物触媒成分(b)は、重合系中のチタン原子1モルに対し、1~2000モル、好ましくは約2~1000モルの量で、有機ケイ素化合物(c)は、重合系のチタン原子1モル当り、0.001~2000モル、好ましくは0.01~1000モルの量で、それぞれ適宜用いられる。

【0126】共重合時に、必要に応じて水素(連鎖移動剤)を添加して分子量を調節することもできる。上記の共重合は、通常、重合温度が約-50~200℃好ましくは約20~100℃で、常圧~100Kg/cm²好ましくは約2~50Kg/cm²の重合圧力下に行なわれる。

【0127】本発明では、この共重合を、反応条件を変えて2段以上に分けて行なうこともできる。上記のように製造されたプロピレン系ブロック共重合体は、該共重合体と反応不活性な炭化水素で洗浄されることにより、粒子性状に優れたプロピレン系ブロック共重合体粒子を得ることができ好ましい。この反応不活性な炭化水素としては、重合工程で重合溶媒として示した炭化水素を用いることができる。特に上記の共重合が、沸点180℃以下の炭化水素媒体の共存下に行われなかった場合また

は沸点180℃以上の媒体の共存下に行われた場合には、該共重合で得られたプロピレン系ブロック共重合体を、不活性な炭化水素特に沸点180℃以下の脂肪族炭化水素で洗浄することが好ましい。

【0128】本発明に係るプロピレン系ブロック共重合体の製造方法は、プロピレン系ブロック共重合体の固体状チタン触媒成分(a)単位量に対する収率が高いため、本発明の方法によれば、生成物中の触媒残渣、特にハロゲン含量を相対的に低減させることができる。したがって、生成物中の触媒を除去する操作を省略できるとともに、得られたプロピレン系ブロック共重合体を用いて成形体を成形する際に、金型の発錆を有効に防止することができる。

【0129】

【発明の効果】本発明に係るプロピレン系ブロック共重合体は、剛性、耐熱性に優れるとともに耐衝撃性、靱性にも優れている。

【0130】また本発明に係るプロピレン系ブロック共重合体からTダイ成形されたフィルムでは、0.1mm以上のゴム塊数が少なく、外観に優れている。このような本発明に係るプロピレン系ブロック共重合体は、広範な用途に利用することができ、特に自動車用内外装材、電気部品筐体などの用途に好適に用いられる。

【0131】

【実施例】次に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0132】なお下記の実施例、比較例において、各物性は以下のようにして測定した。

(1) MFR: ASTM D1238に準拠して測定した。(230℃、2.16kg荷重下)

(2) 曲げ弾性率(FM): ASTM D790に準拠して測定した。

【0133】試験片 12.7mm(幅)×6.4mm(厚さ)×127mm(長さ)

スパン間 100mm

曲げ速度 2mm/分

(3) アイゾット衝撃強度(IZ): ASTM D256に準拠して測定した。

【0134】温度 23℃または-30℃

試験片 12.7mm(幅)×6.4mm(厚さ)×64mm(長さ)

ノッチは機械加工

(4) 熱変形温度(HDT)

ASTM D648に準拠して測定した。

【0135】荷重 4.6kg/cm²

(5) 低温脆化温度(BTc)

ASTM D746に準拠して測定した。

【0136】試験片 2mm厚角板より打ち抜いた。

4.0mm(幅)×2.0mm(厚さ)×38.0mm(長さ)

(6) ゴム塊個数

Tダイを取り付けた30mmφの一軸押出機にポリマーを装入して、冷却ロール温度25℃、樹脂温度230℃、3m/分の引取り速度で、幅30cm×厚さ50μmのフィルムに成形した。

【0137】このようにTダイ成形されたフィルム中のゴム塊個数を数えた。

【0138】

【実施例1】

【固体状チタン触媒成分(a)の調製】無水塩化マグネシウム95.2g、デカン442mlおよび2-エチルヘキシルアルコール390.6gを130℃で2時間加熱反応を行って均一溶液とした後、この溶液中に無水フタル酸21.3gを添加し、さらに130℃にて1時間攪拌混合を行い、無水フタル酸を溶解させた。

【0139】このようにして得られた均一溶液を室温に冷却した後、-20℃に保持した四塩化チタン200ml中に、この均一溶液の75mlを1時間にわたって滴下装入した。装入終了後、この混合液の温度を4時間かけて110℃に昇温し、110℃に達したところでフタル酸ジイソブチル(DIBP)5.22gを添加し、これより2時間同温度にて攪拌保持した。

【0140】2時間の反応終了後、熱濾過にて固体部を採取し、この固体部を275mlの四塩化チタンに再懸濁させた後、再び110℃で2時間、加熱した。反応終了後、再び熱濾過にて固体部を採取し、110℃のデカンおよびヘキサンにて溶液中に遊離のチタン化合物が検出されなくなるまで充分洗浄した。

【0141】上記のように調製された固体状チタン触媒成分(a)は、デカンスラリーとして保存したが、この内の一部を触媒組成を調べる目的で乾燥した。このようにして得られた固体状チタン触媒成分(a)の組成は、チタン2.3重量%、塩素6.1重量%、マグネシウム19重量%、DIBP 12.5重量%であった。

【0142】またこの固体状チタン触媒成分(a)は、平均粒径が18.2μmであり、粒径5μm以下の粒子の含有量が5重量%であった。

【予備重合触媒成分-1の調製】窒素置換された400mlのガラス製反応器に、精製ヘキサンを200ml装入した後、トリエチルアルミニウム20ミリモル、ジシクロペンチルジメトキシシラン4ミリモルおよび上記のように調製された固体状チタン触媒成分(a)をチタン原子換算で2ミリモル装入した後、プロピレンを7.3NL/hrの速度で1時間供給して重合させた。プロピレンの予備重合量は、固体状チタン触媒成分(a)1g当たり3gであった。

【0143】予備重合後、濾過により液部を除去して固体部を分離した後、固体部をデカンにリスラリーすることにより予備重合触媒成分-1のデカン懸濁液を調製した。

【重合】内容積2リットルのオートクレーブに、精製デ

25

カンを800ml装入し、室温でプロピレン雰囲気下、トリエチルアルミニウム0.75ミリモル、ジシクロベンチルジメトキシシラン0.15ミリモルおよび前記の予備重合により得られた予備重合触媒成分-1をチタン原子換算で0.015ミリモル装入した。水素を1.8Nリットル導入した後、プロピレンを導入しつつ80℃に昇温した。プロピレンを補給することにより重合圧力を7 kg/cm²Gに保った。

【0144】プロピレンを30分間重合させた後、60℃まで冷却して脱圧した後、未反応プロピレンを窒素で20分間バージした。上記の重合によって製造されたポリプロピレン成分は、23℃n-デカン可溶成分含量が1.0重量%であり、また23℃n-デカン不溶成分について測定したI₅が0.980であった。

【0145】次いで、60℃、窒素雰囲気下、20Nmlの水素を一括添加した後、プロピレン68モル%/エチレン32モル%の混合ガスを導入して、重合温度60℃、重合圧力5 kg/cm²Gの一定条件下に40分間重合させた。

【0146】重合終了後、生成重合体を含むスラリーを60℃の温度で濾過して液相部を分離することにより白色粉末状重合体を得た。得られた白色粉末状重合体を、室温においてヘキサン1リットルで2回洗浄した。

【0147】乾燥後の重合体の収量は210gであり、重合活性は14000g/ミリモル-Tiであった。また、MFRは2.2 dg/minであった。この粉末状重合体は、見かけ嵩比重が0.43 g/mlであり、平均粒径が430 μmであり、また110℃で1時間加熱した後の落下秒数が7.0秒/100mlであり、流動性は良好であった。

【0148】またこの重合体を23℃n-デカンで溶媒分別すると、可溶成分量が31重量%であり、不溶成分量が69重量%であった。該可溶成分は、エチレン含量が37モル%であり、極限粘度[η]が7.3 dl/gであった。また該不溶成分は、MFRが130 dg/minであり、ペンタッドアイソタクティシティI₅が0.985であった。

【0149】

【実施例2】実施例1において、プロピレン/エチレン混合ガスを重合させる際に、水素添加量を30Nmlに変えた以外は、実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

【0150】

【実施例3】実施例1において、プロピレン/エチレン混合ガスを重合させる際に、水素を添加しなかった以外は、実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

【0151】

【比較例1】実施例1において、プロピレンを55分間重合させ、次いでプロピレン75モル%/エチレン25モル%混合ガスを15分間重合させた以外は、実施例1

26

と同様に行った。結果を表1に示す。

【0152】

【比較例2】実施例1において、プロピレン/エチレン混合ガスを重合させる際に、水素添加量を40Nmlに変えた以外は、実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

【0153】

【比較例3】

【予備重合触媒成分-2の調製】窒素置換された100リットルの反応器に、精製ヘキサンを40リットル装入した後、トリエチルアルミニウム5モル、ジシクロベンチルジメトキシシラン1モルおよび実施例1で調製された固体状チタン触媒成分(a)をチタン原子換算で0.5モル装入した後、20℃に攪拌維持しながらプロピレンを7.3 kg/hrの速度で1時間供給して重合させた。プロピレンの予備重合量は、固体状チタン触媒成分(a)1g当たり3gであった。

【0154】予備重合後、デカンテーションにより液部を除去して固体部を分離した後、固体部をn-ヘキサンにリスラリーすることにより予備重合触媒成分-2のn-ヘキサン懸濁液を調製した。

【0155】[連続重合] 内容積200リットルのプロピレン重合器A、60リットルの脱圧ドラムB、200リットルのプロピレン/エチレン重合器C、60リットルの脱圧ドラムからなる連続装置を用いて重合を行った。

【0156】液レベル130リットルの重合器Aに、ヘキサンを33リットル/hr、プロピレンを17 kg/hrの量で連続的に供給し、水素を気相部の水素/プロピレンのモル分率が0.4モル/モルになるように供給した。さらにトリエチルアルミニウムを55ミリモル/hr、ジシクロベンチルジメトキシシランを11ミリモル/hrおよび上記で得られた予備重合触媒成分-2をT1原子換算で1.1ミリモル/hrの量で供給して、重合温度80℃、重合圧力7 kg/cm²Gの一定条件下にプロピレンの重合を行なった。なおこの時のスラリー濃度は300 g/リットルであった。

【0157】また液レベル30リットルの脱圧ドラムBでは、圧力0.3 kg/cm²G、温度60℃の一定条件下に、液相部に窒素を20 Nm³/hrの量で供給してプロピレンおよび水素を除去した。なお脱圧ドラムBには、ヘキサンを20リットル/hrの量で連続的に供給した。

【0158】液レベル130リットルの重合器Cでは、ヘキサンを38リットル/hr、プロピレンを9 kg/hr、エチレンを4.5 kg/hrの量で連続的に供給して、水素を気相部の水素/プロピレンのモル比率が0.005モル/モルになるように供給して、重合温度60℃、重合圧力5 kg/cm²Gの一定条件下に、プロピレンとエチレンとの共重合を行った。なおこの時のスラリー濃度は200 g/リットルであった。

27

【0159】液レベル30リットルの脱圧ドラムDでは、温度65℃、圧力0.3kg/cm²Gの一定条件下に、液相部に窒素を20Nm³供給して、プロピレン、エチレンおよび水素を除去した。

【0160】最終工程である脱圧ドラムDから抜き出されるスラリーは、デカンターでウエットケーキと母液に分離した。ウエットケーキをドライヤーにより温度90℃で乾燥して白色粉末状重合体を得た。得られた白色粉末状重合体の一部を採取し、室温においてヘキサン1リットルで2回洗浄した。

10

【0161】重合器Dから抜き出される白色粉末重合体（乾燥後）の量は、毎時20kg/hrであり、重合活性は18500g/ミリモル-Tiであった。また、MFRは7.8dg/minであった。

【0162】この粉末状重合体は、見かけ嵩比重が0.40g/ml、平均粒径が470μmであり、また110℃で1時間加熱した後の落下秒数が18秒/100mlであり、流動性に劣っていた。

【0163】またこの重合体を23℃n-デカンで溶媒分別すると、可溶成分量が26.6重量%であり、不溶成分量が73.4重量%であった。該可溶成分は、エチレン含量が36モル%であり、極限粘度[η]が6.9dl/gであった。また該不溶成分は、MFRが200dg/minであり、ペンタッドアイソタクティシティI₅が0.983であった。

20

【0164】結果を表1に示す。

【0165】

【表1】

30

28

	重合活性 g/994-Ti	(1) 初加工成分		MFR	粒子性状			23℃n-デカン可溶成分				23℃n-デカン不溶成分			ゴム塊個数 個/100 cm ³
		23℃n-デカン 可溶成分量	I ₅ %		比重 g/cm ³	平均粒径 μm	落下秒数 sec/100cm ³	含有量 重量%	ββ含有率 モル%	[η] dl/g	含有量 重量%	MFR dg/min	ββββββββββ I ₅		
実施例 1	14000	1.0 wt%	0.988	2.2	0.43	430	7.0	31	37	7.3	69	130	0.985	2	
実施例 2	14500	1.10 wt%	0.982	7.3	0.41	420	7.5	31	39	5.6	69	130	0.984	0	
実施例 3	14200	1.05 wt%	0.982	1.4	0.45	430	6.0	31	39	11.0	69	130	0.984	3	
比較例 1	14500	1.00 wt%	0.988	42	0.43	430	6	8	37	7.5	92	125	0.982	2	
比較例 2	15300	1.10 wt%	0.980	12	0.41	440	20	31	39	4.1	69	135	0.983	0	
比較例 3	18500	1.20 wt%	0.975	7.8	0.40	470	18	27	35	6.9	73	200	0.983	1000以上	

*1 (1) ポリプロピレン成分の23℃n-デカン不溶成分について測定した。